

JAPANESE PATENT OFFICE
LAID-OPEN PATENT PUBLICATION

Publication No.: HEI 10-255481

Date of Laying Open: 25 September 1998

Application No.: HEI 09-060632

Date of Filing: 14 March 1997

Inventor: Atsushi ASAMITSU, et al.

c/o National Institute for Advanced Interdisciplinary Research,
Agency of Industrial Science and Technology, 1-4, Higashi 1-chome,
Tsukuba-shi, Ibaraki

Applicant: Agency of Industrial Science and Technology, et al.

3-1, Kasumigaseki 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo

Attorney: Takemichi FUKUDA, et al.

Title of the Invention: SWITCHING ELEMENT AND MEMORY ELEMENT
USING CURRENT AND ELECTRIC FIELD INDUCTION PHASE
TRANSITION IN MANGANESE OXIDE MATERIAL

Abstract:

Purpose: To eliminate the need for operating magnetic field and accordingly, to facilitate the incorporation of a switching element into conventional type electronic circuits, by using the insulator-metal transition induced by the current and electric field of a manganese oxide material basically composed of MnO_3 and the antiferromagnetic-ferromagnetic transition accompanying it in forming the switching element.

Constitution: Voltage is impressed at a specified temp. in a zero magnetic field on the manganese oxide crystalline body, which is basically composed of the MnO_3 formed as an antiferromagnetic insulator by charge alignment and is expressed by the general formula $R_{1-x}A_xMnO_3$ indicating rare earth ions as R and alkaline earth ions as A. At this time, the high resistance value of $10^{10}\Omega$ is decreased by voltage impression and is switched to the low resistance state of about $10^5\Omega$ by the certain threshold voltage. When the impressed voltage is thereafter decreased, the resistance value restores the initial resistance by exhibiting a hysteresis. Since the charge alignment antiferromagnetic insulator state is easily fused and is transferred to the ferromagnetic metallic phase by the magnetic field, the ease of melting of the charge alignment phase may be controlled if the external magnetic field is used.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

日本国特許庁

公開特許公報

公開番号：特開平10-255481

公開日：1998年9月25日

出願番号：特願平9-60632

出願日：1997年3月14日

発明者：朝光 敦 他

日本国茨城県つくば市東1-1-4 工業技術院産業技術融合領域研究所内

出願人：工業技術院長 他

日本国東京都千代田区霞ヶ関1丁目3番1号

代理人：福田 武道 他

発明の名称：マンガン酸化物材料における電流及び電場誘起相転移を用いたスイッチング素子
及びメモリー素子

要約：

目的：メモリー素子の形成の際に、 MnO_3 を母体とするマンガン酸化物材料において、電流及び電場によって誘起される絶縁体-金属転移と、それに伴う反強磁性-強磁性転移を利用することにより、動作磁場の必要性をなくし、従来のエレクトロニクス回路中に容易にスイッチング素子を組み込めるようにする。

構成：電荷整列現象により反強磁性絶縁体化した MnO_3 を母体とするとともに、一般式 $R_{1-x}A_xMnO_3$ （Rは希土類イオン、Aはアルカリ土類イオン）で表されるマンガン酸化物系結晶体に、一定温度かつゼロ磁場下で電圧を印加する。このとき、印加電圧により、 $10^{10}\Omega$ の高抵抗の値が減少し、あるしきい値電圧で約 $10^5\Omega$ 程度の低抵抗状態にスイッチングする。その後、印加電圧を減少させると、ヒステリシスを示したあとで、元の抵抗状態へ再びスイッチングする。電荷整列した反強磁性絶縁体状態は、磁場によって容易に融解し、強磁性金属相へ転移するので、外部磁場を用いれば、電荷整列相の溶けやすさを制御することができる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-255481

(43)公開日 平成10年(1998)9月25日

(51) Int.Cl.⁶
 G 11 C 13/00
 C 01 G 45/00
 // C 30 B 29/22

識別記号

F I
 G 11 C 13/00
 C 01 G 45/00
 C 30 B 29/22

Z
Z

審査請求 有 請求項の数 2 OL (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平9-60632

(22)出願日 平成9年(1997)3月14日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 弁理士 福田 武通 (外3名)

(71)出願人 594182580

技術研究組合オングストロームテクノロジ
研究機構東京都千代田区東神田2丁目5番12号 龍
角散ビル8階

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

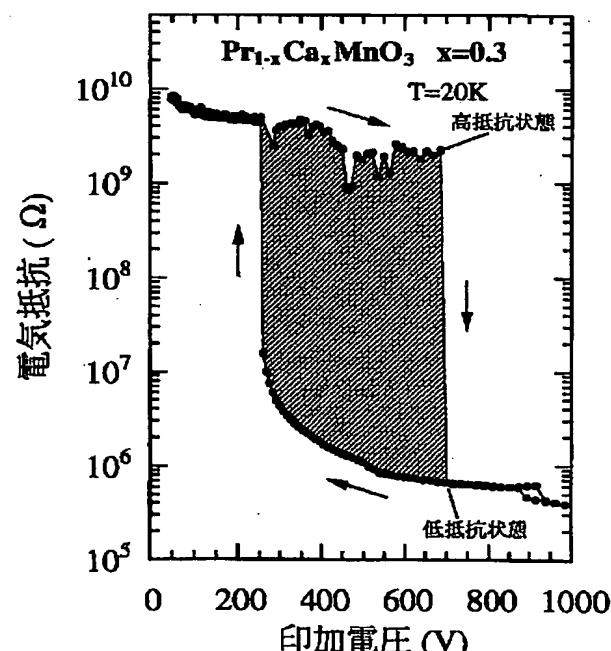
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 マンガン酸化物材料における電流及び電場誘起相転移を用いたスイッチング素子及びメモリー素子

(57)【要約】

【課題】エレクトロニクス関連分野への応用が可能なマンガン酸化物材料における電流及び電場誘起相転移を利用したスイッチング素子及びメモリー素子を提供する。

【解決手段】 MnO_3 を母体とするマンガン酸化物材料における物性制御を磁場以外の外部擾動によって制御する。具体的には、外部磁場の代わりに電流あるいは電場によって制御する。



(2)

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 MnO_3 を母体とするマンガン酸化物材料において、電流、あるいは電場によって誘起される絶縁体-金属転移と、それにともなう反強磁性-強磁性転移を用いることを特徴とするスイッチング素子。

【請求項2】 本発明は MnO_3 を母体とするマンガン酸化物材料において、電流、あるいは電場によって誘起される絶縁体-金属転移と、それにともなう反強磁性-強磁性転移を用いることを特徴とするメモリー素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、 MnO_3 を母体とするマンガン酸化物材料において、電流、あるいは電場によって誘起される絶縁体-金属転移と、それにともなう反強磁性-強磁性転移を利用したスイッチング素子およびメモリー素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 銅酸化物における高温超伝導の発見を契機として、各種遷移金属を含む酸化物のスピン-電荷結合動力学 (spin-charge coupled dynamics) が注目を集め、その一つとして、負の巨大磁気抵抗現象を示すペロブスカイト型マンガン酸化物材料の研究が現在精力的に行われている。

【0003】 一連の関連物質設計・開発の中で、電荷整列相の一種の磁場融解現象の現れとして、電気抵抗率の変化が何桁にもおよぶ超巨大磁気抵抗 (colossal magnetoresistance, 以下CMRと記す) 効果、および磁気抵抗効果の究極とも言うべき磁場誘起反強磁性絶縁体-強磁性金属転移 (field-induced antiferromagnetic insulator-to-ferromagnetic metal transition) が発見されるによんで、ますます研究に拍車がかかることとなつた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これまでにCMR効果を示すペロブスカイト型酸化物系材料としては、例えば $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$, $Pr_{1-x}(Ca, Sr)_xMnO_3$, $Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ など多数知られているが、いずれにしても、それらのCMR効果は（その定義からして）外部磁場による物性制御であった。

【0005】 本発明は、 MnO_3 を母体とするマンガン酸化物材料における上記の外部磁場による物性制御を磁場以外の外部擾動によって制御し、エレクトロニクス関連分野への応用可能性を拡張することを目的として行われた。具体的には、上記の外部磁場による物性制御と本質的に同様のことを、電流あるいは電場によって制御しようとする試みである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は従来の課題を解決するものであり、 MnO_3 を母体とするマンガン酸化物材料において、電流、あるいは電場によって誘起される絶縁体-金属転移と、それにともなう反強磁性-強磁性転移を用いたスイッチング素子を提供するものである。

【0007】 また、本発明は MnO_3 を母体とするマンガン酸化物材料において、電流、あるいは電場によって誘起される絶縁体-金属転移と、それにともなう反強磁性-強磁性転移を用いたメモリー素子を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】 本願の発明者は電荷整列現象により反強磁性絶縁体化した MnO_3 を母体とするマンガン酸化物系結晶体（一般式： $R_{1-x}A_xMnO_3$ 、Rは希土類イオン、Aはアルカリ土類イオン）を用いて、電流-電圧 (I-V) 特性を測定し、本物質が特定のしきい値電流、あるいはしきい値電場を加えると、高抵抗状態から低抵抗状態へと可逆的、あるいは非可逆的にスイッチングを起こすことが見いだされた。すなわち、磁場を印加することなく、電流あるいは電場によって反強磁性絶縁体から強磁性金属への相転移が誘起できることを発見した。

【0009】 そして、反強磁性絶縁体化した MnO_3 を母体とするマンガン酸化物系結晶体は、例えば次のようにして製造することができる。

【0010】 まず、通常のセラミック（焼結体）の製造方法に従い、 Pr , Ca , Sr および Mn を酸化物、または酸化物に交換可能な化合物の形で粉末状にして混合し原料混合物を調製する。

【0011】 この際、用いられる酸化物としては、例えば Pr_6O_{11} , CaO , SrO , Mn_3O_4 などが挙げられ、また加熱により酸化物に交換可能な化合物としては、例えば $Pr_2(CO_3)_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$, $Mn(CO_3)_2$ のような炭酸塩や $Pr(HCO_3)_3$, $Ca(HCO_3)_2$, $Sr(HCO_3)_2$, $Mn(HCO_3)_2$ のような酸性炭酸塩などが挙げられる。

【0012】 これらの原料粉末は、一般式 $R_{1-x}A_xMnO_3$ になるような割合で混合される。この混合方式としては種々の方法を用いることができるが、例えばアルコールやケトンのような揮発性有機溶媒を加えた湿式混合が有利である。

【0013】 次に、この原料混合物を空気中で 1000 °C の温度において焼結した後、焼結体を微細に粉碎する操作を複数回繰り返す。次いで、この粉末をプレス成形などの方法で加圧成形により円柱状に成形し、空気中で 1100 °C の温度で焼結した後、得られた焼結体をフローティングゾーン法を用いて溶融液状態から結晶成長させる。

(3)

3

【0014】このフローティングゾーン法における結晶成長雰囲気としては純粋な酸素が好ましく、成長速度は3-7mm/h程度が適当である。なお、前記成形においては、必要に応じてバインダーを用いることもできる。

【0015】このようにして得られたマンガン酸化物系結晶体については、X線回折、電子線マイクロアナリシス、ICP質量分析および滴定分析により分析し、xの値を確認することができる。

【0016】

【実施例】 Pr_6O_{11} と CaCO_3 および Mn_3O_4 の各粉末を $\text{Pr} : \text{Ca} : \text{Mn}$ の原子比が、0.7 : 0.3 : 1 になる割合（一般式： $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ の $x = 0.3$ に対応）で秤量し、これにエタノールを加えて、めのう乳鉢で30分かきませた。

【0017】そして、この混合物を空气中にて1050°Cで24時間加熱し、粉碎したのち、再び混合し、さらにもう一度焼成し、粉碎混合した。得られた粉末混合物を 2ton/cm^2 の水圧プレスにより直径5mm長さ約80mmの円柱状ロッドに成形し、空气中にて1100°Cで48時間加熱し焼成した。

【0018】次に、このようにして得たロッドを2個のハロゲン白熱灯と半長円形状焦点鏡を備えたフローティングゾーン炉を用いて結晶成長させた。この際、原材料ロッドと種ロッドは逆方向に相対速度30-40rpmで回転させ、結晶は100%酸素気流中、3-7mm/hの速度で成長させた。

【0019】このようにして得た結晶の中央部を切断し、数ミリメートル角の直方体状に切り出し、これに焼き付け銀ペーストを用いて電気抵抗測定のための4端子電極を取り付ける（図1の挿入図参照）。

【0020】図1に $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ における印加電圧を10V, 300V, 700Vと変えて測定した電気抵抗のゼロ磁場中の温度依存性を示す。挿入図は測定回路である。過大電流から試料を保護するため、回路中に直列に保護抵抗（1MΩ）を挿入してある。

【0021】印加電圧が十分に小さいとき（10V）、試料は絶縁的挙動を示すが、電圧が大きくなると、TCA（スピニーキャント反強磁性転移温度）以下で抵抗値が小さくなり、非線形電気伝導の効果が顕著になる。

【0022】例えば、300Vの曲線における40K以下のノイズ的挙動は、時間的な電気抵抗値の高抵抗状態と低抵抗状態の間のゆらぎである。十分に高い印加電圧（700V）では、10Vの時と比べて少なくとも5桁以上も抵抗値が減少していることがわかる。

【0023】図2に一定温度（20K）、ゼロ磁場下に

4

おける印加電圧に対する抵抗値の変化を示す。高抵抗状態では $10^{10}\Omega$ であった抵抗値が、印加電圧とともに徐々に減少し、あるしきい値電圧で低抵抗状態（ $10^5\Omega$ 程度）へスイッチングする。その後、印加電圧を減少させると、斜線で示したヒステリシスを示したあとで正確に元の抵抗状態へ再びスイッチングする。

【0024】電荷整列した反強磁性絶縁体状態は、磁場によって容易に「融解」し、強磁性金属相へ転移するので、外部磁場を用いれば電荷整列相の「溶けやすさ」を10さらに制御することができ、したがって、電流あるいは電場誘起絶縁体-金属転移のしきい電流またはしきい電場を外部磁場によってコントロールすることが可能である。

【0025】図3 (a), (b), (c) に磁場中でのI-V特性を示す。外部磁場の印加によりしきい電圧が徐々に減少し、またI-V特性も非可逆的、つまり電圧を取り除いても低抵抗状態にとどまるようになる。すなわち、メモリー素子として使用できることがわかる。

【0026】

【発明の効果】以上の説明から明らかのように、本発明のマンガン酸化物系結晶体における電流および電場誘起相転移では、電気抵抗が数桁にわたって変化するのみならず、同時に反強磁性-強磁性の磁性変化もゼロ磁場下で誘起される。これは一種の「電磁石」（電流で磁場をつくる）であり、その動作原理は完全に新規であって今までに見出されなかったものである。また、動作磁場を特に必要としないため、従来のエレクトロニクス回路中に容易に組み込むことができるという利点もある。

【0027】また、抵抗状態変化を利用したスイッチング素子、磁性変化を利用した反強磁性-強磁性メモリなどに利用できることは容易に想像できる。更に、走査トンネル顕微鏡（STM）の探針によって高電界を印加することにより、反強磁性絶縁体母体中に強磁性金属の領域を自由に書き込む、という一種の「リソグラフィー」なども可能である。

【図面の簡単な説明】

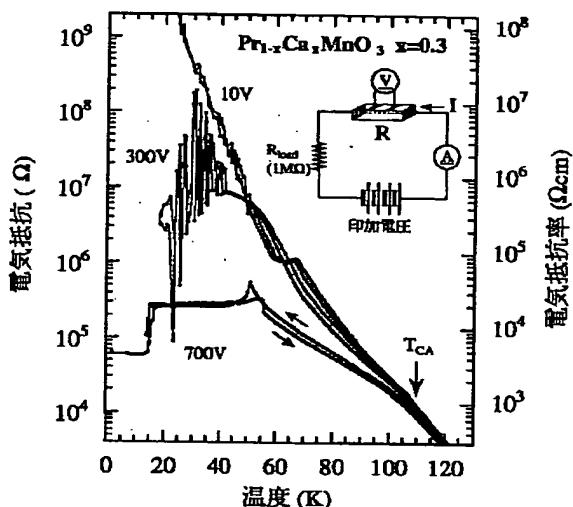
【図1】電荷整列した反強磁性絶縁体 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 結晶の各印加電圧（10V, 300V, 700V）の下でのゼロ磁場下の電気抵抗の温度依存性を示す40特性図である。

【図2】一定温度（20K）における抵抗状態のスイッチング特性を示す特性図である。

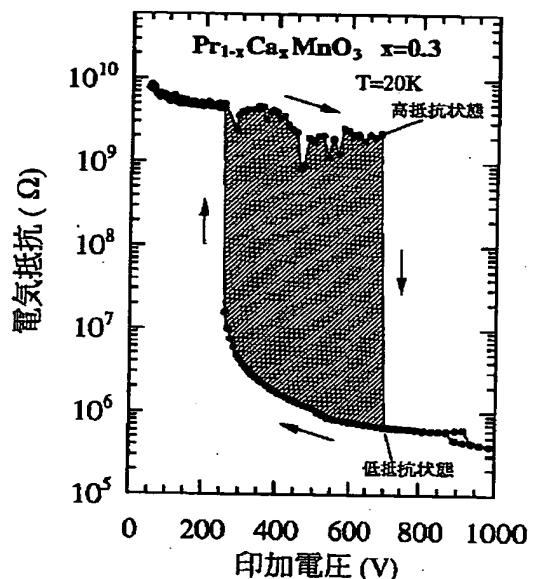
【図3】(a), (b), (c) は一定温度（20K）における各印加磁場（0T, 2T, 3T, 4T）での電流-印加電圧の関係を示す特性図である。

(4)

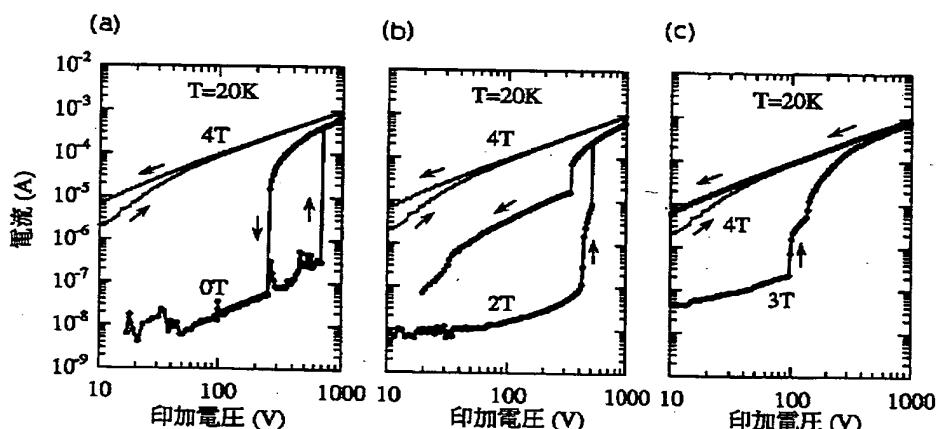
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(74) 上記2名の代理人 弁理士 福田 武通 (外2名)

(72) 発明者 朝光 敦

茨城県つくば市東1-1-4 工業技術院
産業技術融合領域研究所内

(72) 発明者 富岡 泰秀

茨城県つくば市東1-1-4 工業技術院
産業技術融合領域研究所内

(72) 発明者 桑原 英樹

茨城県つくば市東1-1-4 工業技術院
産業技術融合領域研究所内

(72) 発明者 十倉 好紀

茨城県つくば市東1-1-4 工業技術院
産業技術融合領域研究所内